

Organic electrolytic battery

Publication number: CN1244954

Publication date: 2000-02-16

Inventor: NOBAO ANDO (JP); MASAKI YAMAGUCHI (JP);
HAJIME KINOSHITA (JP)

Applicant: KANEBO LTD (JP)

Classification:

- international: H01M4/02; H01M4/58; H01M10/04; H01M10/40;
H01M4/04; H01M10/42; H01M4/02; H01M4/58;
H01M10/04; H01M10/36; H01M4/04; H01M10/42;
(IPC-7): H01M10/40; H01M4/02; H01M4/60

- European: H01M4/02B; H01M4/58E2; H01M10/04B; H01M10/40

Application number: CN19988002065 19980120

Priority number(s): JP19970028563 19970127; JP19970029743 19970128

Also published as:

EP0964468 (A1)
WO9833227 (A1)
US6461769 (B1)
CA2279864 (A1)
EP0964468 (B1)
DE964468T (T1)
DE69837838T (T2)
CN100380726C (C)

less <<

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1244954

Abstract of corresponding document: EP0964468

Disclosed is an organic electrolytic cell comprising a positive electrode, a negative electrode and a solution of lithium salt in an aprotic organic solvent as an electrolytic solution. A current collector of positive electrode and a current collector of negative are respectively provided with pores piercing from the front surface to the back surface, an active material of negative electrode is capable of reversibly carrying lithium, and lithium originating in the negative electrode is carried by electrochemical contact with lithium arranged to face the negative or positive electrode. An opposed area of said lithium is not more than 40% of an area of the negative electrode.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98802065.3

[43]公开日 2000年2月16日

[11]公开号 CN 1244954A

[22]申请日 1998.1.20 [21]申请号 98802065.3

[30]优先权

[32]1997.1.27 [33]JP [31]28563/1997

[32]1997.1.28 [33]JP [31]29743/1997

[86]国际申请 PCT/JP98/00187 1998.1.20

[87]国际公布 WO98/33227 日 1998.7.30

[85]进入国家阶段日期 1999.7.27

[71]申请人 钟纺株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 安东信雄 山口正起

木下肇 矢田静邦

[74]专利代理机构 中科专利商标代理有限公司

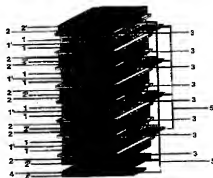
代理人 黄永奎

权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图页数 9 页

[54]发明名称 有机电解质电池

[57]摘要

一种有机电解质电池,具有锂盐非质子性有机溶剂作为正极、负极及电解液。正极集电体及负极集电体分别具有贯穿表面与里面的孔,负极活性物质能可逆地附载锂,而来自负极的锂通过与负极或正极对置配置的锂的电化学接触而被附载,该锂的对置面积为负极面积的40%以下。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种有机电解质电池, 具有锂盐非质子性有机溶剂作为正极、负极及电解液, 其特征在于, 正极集电体及负极集电体分别具有贯穿表面与里面的孔, 负极活性物质能可逆地附载锂, 而来自负极的锂通过与负极或正极对置配置的锂的电化学接触而被附载, 而且该锂的对置面积为负极面积的 40% 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的有机电解质电池, 其特征在于, 负极活性物质是芳香族系缩聚物的热处理物, 是氢原子 / 碳原子的原子数比为 0.50—0.05 的具有聚并苯系骨架结构的不溶性基质。

3. 根据权利要求 2 所述的有机电解质电池, 其特征在于, 对于负极活性物质, 电池内含有的锂总量为 500mAh/g 以上, 而来自负极的锂为 100mAh/g 以上。

4. 一种有机电解质电池, 具有锂盐非质子性有机溶剂作为正极、负极及电解液, 其特征在于, 正极集电体及负极集电体分别具有贯穿表面与里面的孔, 正极及负极活性物质能可逆地附载锂, 而来自正极的锂至少有一部分通过与负极或正极对置配置的锂的电化学接触而被附载, 而且该锂的对置面积为负极面积的 40% 以下。

5. 根据权利要求 4 所述的有机电解质电池, 其特征在于, 负极活性物质是芳香族系缩聚物的热处理物, 是氢原子 / 碳原子的原子数比为 0.50—0.05 的具有聚并苯系骨架结构的不溶性基质。

有机电解质电池

本发明涉及一种具有高容量、高电压，充放电性能优良，且安全性优良的有机电解质电池。

近年来，已有人提出利用导电性高分子和过渡金属氧化物等作正极，将锂金属或锂合金用于负极的蓄电池，这种电池由于其能量密度高，正在取代 Ni - Cd 电池和铅电池。

然而，这些蓄电池在进行反复地充放电时，由于正极或负极老化而导致容量大幅度下降，因而在应用上存在着问题。尤其，负极的老化随之而发生所谓的枝晶的海绵状锂晶体，由于经过反复地充放电，其结果，枝晶贯穿隔离层，在电池内部引起短路，从而电池受到破坏等，在安全方面也发生了问题。

因此，应该解决上述问题，于是便有人提出，以石墨等碳材料为负极，以 LiCoO_2 等含锂的金属氧化物为正极的电池。这种电池在进行电池组装之后，通过充电，由正极的含锂金属氧化物向负极供给锂，进而在放电时，锂由负极返回到正极，这就是所谓的定位型 (Loking Chair) 电池。这种电池虽然有高电压及高容量的优点，但达不到锂电池所具有的优点，即达不到高能量密度。

再者，在上述的定位型电池中，正极使用含锂的金属氧化物为必要条件，因此，有人提出使用 V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 等金属氧化物、金属硫化物、聚并苯系有机半导体等导电性高分子作为锂蓄电池用的正极材料，在使用上述材料时，需要预先在正极或负极上附载锂。然而，为了使用这些正极材料，要探索实用而简便地附载锂的方法。

还有，近来，能可逆地附载锂的负极材料的研究获得飞跃的进展，有人提出使用能附载超过碳材料理论容量 C_6Li 的锂材料和锡系氧化物等作为高容量锂系蓄电池的负极材料。其中，有芳香族系缩聚物的热处理物，氢

原子/碳原子的原子比为 0.50—0.05 的具有聚并苯系骨架结构的不溶性基质，这些物质是可以将锂掺入到 C_2Li 的 (Synthetic Metals, 73 (1995) P273)。然而，以这种不溶性基质为负极、以锂金属氧化物为正极的所述定位型电池还存在着这样的问题，即在组装这种电池时，与碳材料相比虽获得高容量，但该容量尚不能得到满足。

为了解决上述问题，在本申请人申请的国际公开专利第 95-8852 号中，提出了这样一种有机电解质电池，该电池是具有锂盐的非质子性有机溶剂作为正极、负极及电解液的有机电解质电池，其特征在于，正极含有金属氧化物、负极为芳香族系缩聚物的热处物理，是氢原子/碳原子的原子比为 0.50—0.05 的具有聚并苯系骨架的不溶性基质，对于这种负极不溶性基质，电池内所含的锂总量为 500mAh/g 以上，而且来自负极的锂为 100 mAh/g 以上。这种电池得到了高容量，而且在组装圆筒型电池等实用电池时，探索了更实用而简便地附载来自负极锂的方法。这些具体的方法已分别在特开平 8-162159 号、特开平 8-162160 号、特开平 8-162161 号以及特开平 8-255633 号中被提出了。但是，这些方法在均匀性及操作性方面均有问题，尚未达到解决全部问题，这是实情。也即是说，这种具体方法中的最简便的方法是，如在正极或负极上贴锂金属，正极与隔离层一起插入电池容器中，注入电解液放置，从而使正极或负极附载锂。然而，在这种方法中存在如下问题，即能批量生产贴合锂金属箔的厚度下限约 30 μm ，由此看来，正极及/或负极的厚度加大了，从而增加了对电池设计的限制，尤其影响充放电的特性。

本发明人等鉴于上述问题而进行了锐意研究，其结果完成了本发明。本发明的目的在于，提供一种容易制造，且具有高容量及高电压，充放电性能优良而安全性高的有机电解质电池。

至于本发明的其他目的、特征与优点均可通过下列说明而得知。

为了达到上述目的，本发明的有机电解质电池构成如下。即本有机电解质电池是以锂盐的非质子性有机溶剂作为正极、负极以及电解液的，其特征在于，正极集电体及负极集电体分别具有贯穿表面与里面的孔，负极活性物质是能可逆地附载锂，来自负极的锂通过与负极或正极对置配置的

锂的电化学接触而附载，而且该锂的对置面积为负极面积的 40% 以下。

此外，还有一种有机电解质电池，是以锂盐的非质子性有机溶剂作为正极、负极以及电解液的，其特征在于，正极集电体及负极集电体分别具有贯穿表面与里面的孔，正极及负极活性物质能可逆地附载锂，来自正极的锂至少有一部分通过与负极或正极对置设置的锂的电化学接触而被附载，而且该锂的对置面积为正极面积的 40% 以下。

以下对附图作简单说明。

图 1 为表示本发明中电池的电极配置例 1 的说明图

图 2 为表示本发明中电池内电极配置例 2 的说明图。

图 3 为表示本发明中电池内电极配置例 3 的说明图。

图 4 为表示本发明中电池内电极配置例 4 的说明图。

图 5 为表示本发明中电池内电极配置例 5 的说明图。

图 6 为表示本发明中电池内电极配置例 6 的说明图。

图 7 为表示本发明中电池内电极配置例 7 的说明图。

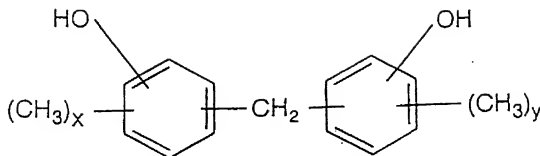
图 8 为表示本发明中电池内电极配置例 8 的说明图。

图 9 为表示本发明中电池内电极配置例 9 的说明图。

本发明的最佳实施方式如下。

本发明的有机电解质电池中的负极活性物质只要是能可逆地附载锂的物质，就无特定限制，例如石墨、各种碳材料、聚并苯系物质、锡氧化物、硅氧化物等均可。于是，即使在其中使用芳香族系缩聚物的热处理物，以及氢原子/碳原子的原子数比为 0.50—0.05 的具有聚并苯系骨架结构的不溶性基质，这些物质可得到高容量，是理想的。

所谓上述的芳香族缩聚物，是指芳香族碳水化合物与醛类的缩合物。作为芳香族碳水化合物可用如苯酚、甲酚、二甲酚等酚类，为最适宜，例如下列通式



(式中 X 及 Y 分别独立地示为 0.1 或 2)

所表示的甲撑二酚类或羟基二酚类、羟基萘类等均可。在这些碳水化合物中，酚类，尤其是苯酚最为实用。

还有，作为上述芳香族系缩聚物，也可以使用没有酚羟基的芳香族碳水化合物，例如以二甲苯、甲苯和苯胺等取代有上述酚羟基芳香族碳水化合物的一部分而变成芳香族系的缩聚物，例如苯酚与二甲苯和甲醛的缩合物。尤其，还可使用由三氢胺、尿素取代而变成的芳香族系聚合物。呋喃树脂也最为适宜。

作为醛类，可使用甲醛、乙醛和糠醛等醛类，其中以甲醛最为适宜。还有，作为醛酚甲醚（酚醛）的缩合物，漆用酚醛或可溶性酚醛或它们的混合物均可。

所述不溶性基质是通过对上述芳香族系聚合物的热处理而制得的，在特公平 1-44212 号公报和特公平 3-24024 号公报等中所记载的，具有聚并苯系骨架结构的不溶性基质全都包括在内。

本发明中所用的不溶性基质，也可通过如下方法制造。即在非氧化性的气氛下（也包括在真空中），通过将上述芳香族系缩聚物慢慢地加热到 400—800℃ 的适当温度，可得到氢原子/碳原子的原子数比（以下称为 H/C）为 0.50—0.05，最好为 0.35—0.10 的不溶性基质。

另外，在特公平 3-24024 号公报等所记载的方法中，也可以通过 BET 法得到比表面积为 600m²/g 以上的不溶性基质。例如，调制芳香族系缩聚物的初其缩合物与无机盐如氯化锌的溶液，加热该溶液并在模内固化。将这样得到的固化物置于非氧化气氛下（也包括在真空中）慢慢地加热到 350—800℃，最好加热到 400—750℃ 的适当温度之后，用水或稀盐酸等进

行充分洗涤，也可以得到具有上述 H/C，而且例如以 BET 法所取得的、比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上的不溶性基质。

本发明所用的不溶性基质，通过 X 光衍射 (CuK α) 可看出，主峰的位置由 2θ 表示，存在于 24° 以下，而且除该主峰之外，在 $41-46^\circ$ 之间还有掺杂的其他峰。即是说，这意味着：上述不溶性基质具有芳香族系多环结构适度发展的聚并苯系骨架结构，而且取得无定形结构，可稳定地掺杂锂，由此可见，作为电池用的活性物质是有用的。

这种不溶性基质，其 H/C 为 $0.50-0.05$ 是理想的。即是说，H/C 超过 0.50 时，芳香族系多环结构没有充分发展，因此便产生不能顺利地进行的掺杂与解除掺杂，组成电池时充放电效率降低等问题。反之，若 H/C 达不到 0.05 时，有恐发生本发明的电池容量下降。

本发明的有机电解质电池的负极是由上述不溶性基质（以下称 PAS）等的负极活性物质组成，用粘合剂将处于粉末状、颗粒状和短纤维状等容易成型的形状的负极活性物质成型，是理想的。作为这种粘合剂，可使用聚四氟乙烯和聚偏氟乙烯等含氟系树脂，和聚丙烯与聚乙烯等热塑性树脂，在这些粘合剂中使用氟系粘合剂是理想的。尤其是，使用氟原子/碳原子的原子数比（以下称 F/C）为 1.5 以下 0.75 以上的氟系粘合剂是理想的；若使用 1.3 以下 0.75 以上的氟系粘合剂则更为理想。

作为这种氟系粘合剂，可列举出如聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物等，尤其，也可使用由烷基取代了主链上氢的含氟系聚合物。在上述聚偏氟乙烯时，F/C 为 1 ；在偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物时，偏氟乙烯的摩尔分数为 50% 和 80% 时，F/C 分别为 1.25 和 1.10 。尤其，在丙烯-四氟乙烯共聚物时，丙烯的摩尔分数为 50% 时，F/C 为 0.75 。在这些粘合剂中，聚偏氟乙烯、偏氟乙烯的摩尔分数为 50% 以上的偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物是理想的，而聚偏氟乙烯在实际应用上是理想的。

在使用这些粘合剂时，可充分地利用 PAS 所具有的锂掺杂能（容量）。

还有，在本发明的有机电解质电池中的负极上使用 PAS、氧化物作为负极活性物质时，根据需要也可以适当地加乙炔炭黑、石墨和金属粉末等导电性材料。

本发明中第一种发明的有机电解质电池的正极活性物质并无特定的限制，例如，可使用由 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 LiMnO_2 、 Li_xFeO_2 等的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (M 为金属，也可以表示二种以上的金属) 的通式所表示的、通过电化学掺杂锂，或可解除掺杂锂的含锂金属氧化物，或钴、锰、镍等过渡金属氧化物，而且，也可以最为适宜地使用上述 PAS 等导电性高分子。尤其是，在寻求高电压、高容量时，使用对锂金属具有 4V 以上电压的含锂氧化物，是理想的。其中，含锂的钴氧化物、含锂的镍氧化物或含锂的钴-镍复合氧化物更为理想。

还有，本发明中第二种发明的有机电解质电池中的正极活性物质，只要是能可逆地附载锂，并无特定限期，例如，可使用由 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 LiMnO_2 、 Li_xFeO_2 等的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (M 为金属，也可以表示二种以上的金属) 的通式所表示的含锂金属氧化物或钴、锰、钒、钛、镍等过渡金属氧化物或硫化物。而且，也可以最为适宜地使用上述 PAS 等导电性高分子。这些正极活性物质大致可分为两类，即通过电化学氧化，换句话说通过充电能放出锂的含锂钴氧化物、含锂的镍氧化物、含锂的钴-镍复合氧化物等的正极活性物质 (在本发明中称为 I 型正极活性物质) 和其以外的正极活性物质 (在本发明中称为 II 型正极活性物质)。尤其，在寻求高电压时，使用对锂金属具有 4V 以上电压的含锂氧化物是理想的，其中，使用含锂的钴氧化物、含锂的镍氧化物或含锂的钴-镍复合氧化物最为适宜。

本发明的有机电解质电池的正极是根据需要而向上述各种活性物质中加入导电性材料和粘合剂等而形成的，导电性材料和粘合剂的种类与组分等均可适宜地设定。

作为上述的导电性材料可使用金属镍等的金属粉末，例如，可使用活性炭、炭黑、乙炔炭黑和石墨等碳材料最为适宜。这种材料的混合比由于上述活性物质的电导率和电极形状等的不同而不同，对活性物质以 2—40% 的比例加入是适宜的。

其次，上述粘合剂只要是本发明的有机电解质电池中使用像如后所述的在电解液中不溶的，就可以，例如最好是使用 SBR 等橡胶系粘合剂、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等含氟系树脂、聚丙烯和聚乙烯等热塑性树脂。其混合比对上述活性物质定为 20% 以下是理想的。

作为构成本发明的有机电解质电池所使用的电解液的溶剂，可使用非质子性有机溶剂。这种非质子性有机溶剂，可举出如碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、乙腈、二甲氧基乙烷、四氢呋喃、二氧杂环戊烷、二氯甲烷、环丁砜等。再者，也可使用混合这些非质子性有机溶剂二种以上的混合液。

溶解于上述单一或混合的溶剂中的电解质只要是能生成锂离子的电解质，均可使用。这样的电解质有 LiI 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等。

上述电解质及溶剂是在充分脱水的状态下混合而作成电解质的，而电解液中的电解质浓度为了使电解液的内部阻抗变小，至少定为 0.1mol/l 是理想的，定为 $0.2\text{—}1.5\text{mol/l}$ 更为理想。

本发明的有机电解质电池中的正极集电体及负极集电体分别具有贯穿表面与里面的孔，例如，可举出多孔金属板、穿孔金属板、网、发泡体等。这种贯穿孔的形态与数量等无特别限定，可进行适宜的设定，以便不致使如后所述的电解液中的锂离子在电极集电体中中断，能使其在电极的表面与里面之间移动。例如，在根据电极集电体的气孔率设定贯穿孔的比例（形态和数量）时，定为气孔率 10% 以上，尤其 30% 以上最为适宜。所谓这个电极集电体的气孔率是将 $[1 - (\text{集电体重量} / \text{集电体真比重}) / \text{集电体表面体积}]$ 的比换算为面分数而得到的。然而，在这种气孔率小时，附载来自负极或来自正极的锂的时间变长，而且在过大时，就变成了内部阻抗高的电池，因此在考虑了对象电池的特性、电极厚度、安全性和集电体种类等之后进行设定是理想的。还有，作为电极集电体的材料，一般可使用锂系电池所提出的各种材料，正极集电体可使用铝和不锈钢等，而负极集电体则可使用不锈钢、铜和镍等。还有，就本发明中第二种发明的有机电解质电池的正极集电体而论，如后所述在直接贴锂时，使用不与锂化合，而且耐电化学氧化的不锈钢等材料，是理想的。

在本发明中第一种发明的有机电解质电池中，来自负极的锂与负极或正极对置配置的锂的电化学接触而被附载，而且该锂的对置面积为负极面积的 40% 以下，最好是在 30% 以下。而在本发明中第二种发明的有机电解质电池中，来自正极的锂与负极或正极对置配置的锂的电化学接触而被附载，而且该锂的对置面积为正极面积的 40% 以下，最好是 30% 以下。

这里所谓的锂，系指如锂金属或锂-铝合金那样只少含锂的、可供锂离子的所有物质。

所谓的上述锂的对置面积，系指在锂箔或锂板时，箔或板与负极或正极对置部位的面积。即是说，作为本发明的实施方式，在采取如后所述的图1、图2、图4及图5的方式中，是一侧面的面积，而在采取图3及图6的方式中，是两面面积之和。在以圆柱形、棱柱形等形成的锂时，是侧面的面积。还有，所谓负极面积及正极面积均为负极与正极对置部位的面积。

然而，例如在铜箔两面所形成的负极板两面上贴锂金属箔时，锂的对置面积成为负极面积的100%，而在多孔金属板上所形成的负极板的一面贴上锂金属箔时，锂的对置面积成为负极面积的50%。

还有，例如在铝箔两面所形成的正极板两面上贴锂金属箔时，锂的对置面积成为正极面积的100%，而在多孔金属板上所形成的正极板的一面贴上锂金属箔时，锂的对置面积成为正极面积的50%。

在本发明的有机电解质电池中，通过将来自负极或正极的锂局部地配置在特定位置上，使锂的对置面积成为负极面积或正极面积的40%以下，最好是30%以下，可提高电池设计上的自由度及批量生产性，同时使其具有优良的充放电性能。即是说，如上述例所述，在负极或正极的大部分贴金属锂是非常复杂而繁琐的、而且难于面向工业批量生产，并且在锂的对置面积超过负极面积或正极面积的40%时，要根据锂的厚度等来决定电极厚度，由于这种原因而导致产生得不到预计目的充放电特性的问题。

在本发明中第一种发明的有机电解质电池中，对负极活性物质，电池内所含锂的总量为500mAh/g以上，而来自负极的锂为100mAh/g以上，是理想的。所谓电池内锂总量系指来自正极的锂、来自电解质的锂以及来自负极的锂量的总和。所谓来自正极的锂是指组成电池时而在正极中所含的锂，该锂的一部分或全部是由外部电路通过电流操作（充电等）而供给负极。

在本发明中第二种发明的有机电解质电池中，所谓来自正极的锂是正极中所含的锂，至少其一部，即一部或全部通过与负极或正极对置配置的锂的电化学接触而被负载的。例如，在以 LiCoO_2 为正极活性物质时，虽然 LiCoO_2 在电池组成时已经含有了锂，还要加入通过与锂的电化学接触而被

附载的锂，便成为来自正极的锂。再有，在将 V_2O_5 作为正极活性物质时，这由于不含有锂，所以全部来自正极的锂是通过与锂的电化学接触而被附载的。而这种来自正极的锂至少一部，即一部或全部通过由外部电路通过电流的操作（充电等）而供给负极。于是，虽然锂与正极的电化学接触开始电解液已注入电池系时，但是在使用上述 I 型正极活性物质时，该正极活性物质含有已可能放出的锂，因此在将电解液注入电池系之后，可直接地对该电池系进行充电。还有，在使用 II 型正极活性物质时，也是在将电解质液注入电池系之后，在全部的锂为正极活性物质完全附载之前，可对该电池系进行充电。这些充电操作加快了附载时间，同时有效地防止正极置于过度放电状态以及防止因锂的附载操作而引起的正极老化。

还有，所谓来自本发明的有机电解质电池中，电解液的锂，是隔离层、正极和负极等所含有的电解质中的锂。所谓来自负极的锂是负极活性物质所附载的锂，是来自上述正极锂以及来自电解液的锂以外的锂。

图 1—图 6 分别示出了本发明的有机电解质电池中将多数组正极板、隔离层、负极板依次层合型电池的实施方式。

图 1 中示出上述型电池主体内的电极配置一例。在这一例中，在负极集电体 2' 的两面所形成的电极负极 2 与在层合单元下部配置的不锈钢网、铜多孔金属板等的锂金属集电体 4' 上压粘的锂金属 4 通过导线 5 连接。还有，正极集电体 1 的两面形成的正极 1' 通过上述负极 2 与隔离层 3 被层合，由导线 5 连接。尤其，上述负极集电体 2' 与锂金属集电体 4' 也可直接焊接。

图 2 示出如图 1 所示的电极配置的变形例。在这种电池中，将在锂金属集电体 4' 上压粘的锂金属 4 分别配置在层合单元的上部及下部。

其次，图 3 示出另一变形例是将锂金属 4 配置在层合单元中央的。

图 4 示出上述型电极配置的另一例。在这一例中，正极集电体 1' 的两面形成的正极 1，与在层合单元下部配置的不锈钢网、铜多孔板等锂金属集电体 4' 上压粘的锂金属 4 通过导线 5' 连接。还有，在负极集电体 2' 的两面形成的负极 2 通过上述正极 1 与隔离层 3 被层合，由导线 5 连接。尤其，上述集电体 1' 与锂金属集电体 4' 也可以直接焊接。

图 5 示出上述图 4 示出的电极配置的变形例。在这种电池中，将在锂

金属集电体 4' 上压粘的金属锂 4 分别配设在层合单元的上部及下部。

还有, 图 6 上示出的变形例是将锂金属 4 配置在层合单元中央的。

然而, 在上述的各例中, 正极集电体 1' 及集电体 2' 分别具有贯穿表面与里面的孔(未图示), 并分别连接于电池的正极端子及负极端子。

还有, 在上述图 1—图 3 所示的例子中, 正极集电体 1' 可不设导线 5' 而直接焊接, 而在图 4—图 6 所示的例子中, 负极集电体 2' 可不设电线 5 而直接焊接。

这样, 在层合型电池的电极配置中, 如上述例所述, 可以适宜地变更锂金属 4 的配置位置。

图 7—图 9 示出作为本发明的实施方式采取圆筒电池等所用的卷绕型结构的电池的电极配置例。在这些电池的配置中, 正极 1 及负极 2 分别在集电体上形成(图中集电体从略)。图 7 是在最外周的负极 2 的集电体上贴锂金属 4 的例子(在图中粘贴部分只示出锂金属 4)。图 8 是在最外周的正极 1 的集电体上贴锂金属 4 的例子(图中粘贴部分只示出锂金属 4)。而图 9 则是在卷绕型结构的中心配置了圆柱形的锂金属 4 的例子。

在上述的各电极配置中, 隔离层 3 可使用对电解液或电极活性物质等有耐久性, 由具有连通气孔而无电子传导性的多孔体组成的, 通常由玻璃纤维、聚乙烯或聚丙烯等组成的布、无纺布或多孔体。为使电池内部的阻抗变小, 隔离层 3 的厚度薄是理想的, 但可在研究电解液的保持量、流通性和强度等之后而适当地设定。于是, 在隔离层 3 中浸渍电解液, 在该电解液中可生成掺杂锂离子的所述化合物溶解在非质子性有机溶剂中, 电解液通常是液状的, 浸渍于隔离层 3 中, 但为了防止漏液, 也可以作成凝胶状或固体状使用。还有, 在将电解液作成凝胶或固体状使用时, 也可以制成不设隔离层 3 的结构。

在上述例中, 通过使负极或正极与锂(在这些例中为锂金属)通过镍、铜、不锈钢等的导线 5 或 5', 或者通过在负极集电体上或正极集电体上贴锂使之接触, 但是, 本发明的有机电解质电池并不只限于这种结构。例如, 既可以通过直接地在负极上或正极上贴锂进行接触。也可以直接地在负极主体或正极主体上贴锂。即是说, 这里必需是, 在组成电池时, 在注入了电解液之际, 所有的负极或正极与锂进行电化学接触, 并且通过电解液使

锂以附载在负极活性物质或正极活性物质以及负极活性物质上的形式进行配置。

特别是，作为锂金属集电体使用不锈钢网等导电性多孔体，通过向这种导电性多孔体的气孔部填充锂金属的 80% 以上而配置，即使掺杂锂，由于锂消失而在电极间所产生的间隙少，也会顺利地使锂附载在负极活性物质或正极活性物质上。

对此，考虑了这样一种附载的方法，即将锂沿负极板的剖面方向或正极的剖面方向配置，在电池内使负极或正极与锂进行电化学接触而使锂附载在负极活性物质或正极活性物质上。然而，在这种方法中，难免发生这样的问题，如电极内掺杂不均增大，由于充放电锂而在负极上发生部分的电沉积，从而使附载时间变长等问题。因此，在本发明中，需要正极或负极与锂对置地配置。

在这种电池中，来自负极的锂量或来自正极的锂量每次可根据作为对象的电池、负极活性物质或正极活性物质等决定。但是，作为负极活性物质而使用 PAS，通过满足如下所述的条件，可得高容量的电池。即是说，将 PAS 用于负极活性物质时，电池内的锂总量对于负极 PAS 来说，为 500mAh/g 以上，是理想的，若为 600 mAh/g 以上，则在取得充分的容量方面，更为理想。

还有，在第一种发明的有机电解质电池中，来自负极的锂对负极 PAS 来说，100 mAh/g 以上是理想的，150 mAh/g 以上更为理想。于是，例如上述锂量对负极 PAS 来说，即使定为 500 mAh/g 以上，但在来自负极的锂在 100 mAh/g 以下时，也可能产生得不到充分的容量问题。还有，在将含锂金属氧化物用于正极时，由于将来自负极的锂对负极 PAS 来说，定为 600 mAh/g 以上，可最适于取得高容量。还有，就来自正极及来自电解液的锂量，均可适宜地设定，而且在作为正极使用含锂金属氧化物时，来自正极的锂对负极 PAS 来说，300 mAh/g 以上最适宜取得高容量。

还有，在第二种发明的有机电解质电池中，使用上述 I 型正极活性物质时，加入本来正极所具有的锂量，使来自正极的锂对负极 PAS 来说，附载 100 mAh/g 以上，是理想的，附载 150 mAh/g 以上，在取得高容量方面更为理想。还有，在这种有机电解质电池中，在作为负极活性物质的 PAS

上也可以预先附载来自负极的锂。特别是，在使用上述 II 型正极活性物质时，附载的锂量变多，因此分为负极、正极的两方附载所需锂量，对加快附载时间有效。

本发明的有机电解质电池的电池形状有圆筒形、棱形和箱形等，但其形状无特别限定。

实施例 1

将厚度 0.5mm 的苯酚树脂成型板放入硅碳棒电炉中，在氮气氛下以 50℃/小时的速度升温至 500℃，而后以 10℃/小时的速度升温至 650℃，经过热处理而合成了 PAS。通过利用圆盘式粉碎机这样所得到的 PAS 板粉碎，得到平均粒径约为 7μm 的 PAS 粉体。这种粉体的 H/C 比为 0.22。

其次，将上述 PAS 粉体 100 重量份、乙炔炭黑 10 重量份在将聚偏氟乙烯粉末 10 重量份溶解于 N-甲基吡咯烷酮 120 重量份的溶液中进行充分地混合，得到了糊状物，将这种糊状物在厚度 60μm（气孔率 70%）的铜多孔金属板（Sank 株式会社制，LW:1mm，SW:0.5mm）的两面上成型，得到了 520μm 的 PAS 负极。还有，将 LiCoO₂（I 型的正极）100 重量份、石墨 5 重量份在将聚偏氟乙烯粉末 3.5 重量份溶解于 N-甲基吡咯烷酮 50 重量份的溶液中进行充分地混合，得到了糊状物，将这种糊状物在厚度为 240μm（气孔率 88%）的铝多孔金属板（Sank 株式会社制，LW:2mm，SW:1mm）的两面上成型，得到 780μm 的正极。

用上述正极（2.0×3.0cm²）和 PAS 负极（2.2×3.2cm²），及厚度 25μm 的聚丙烯隔离层，组成如图 1 所示的由正极、隔离层、负极层合的（正极四片）蓄电池。外侧的两片负极使用了通过揭下在两面形成的上述负极的一侧而得到的厚度 290μm 的材料。作为锂金属使用了在厚度 80μm 不锈钢网上压粘锂金属箔（240μm、2.2×3.2cm²）的材料，以与负极对置的方式进行了配置。负极（一面二片、两面三片）与压粘了锂的不锈钢网分别焊接并使之接触。锂的对置面积（7.04cm²）为负极面积[7.04cm²×8（两面三片，一面二片）-56.32cm²]的 12.5%。锂金属对负极 PAS 来说，相当于 250mAh/g。作为电解液，使用了在碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯的 1:1（体积比）的混合液中以 1mol/l 的浓度溶解了 LiPF₆ 的溶液。对电池内的负极 PAS 的锂总量为 1500mAh/g。经过两日在室温下放置之后，分解一个时，

锂金属完全没有了。

对上述电池,以 150mA 的恒电流充电使电池电压达到 4.2V,此后,进行 12 小时外加 4.2V 恒电压的恒电流-恒电压充电,进而,以 70mA 恒电流放电使电池电压达到 2.0V。这样反复地进行 4.2—2.0V 的循环,在第三次放电并评价电池容量时,为 720mAh,而在第四次循环,进行 350mA 恒电流放电并评价电池容量时,为 300mAh。

实施例 2

以与实施例 1 相同的方法得到了厚度 182 μm 的 PAS 负极和厚度 271 μm 的正极。用这个正极 ($2.0 \times 3.0\text{cm}^2$) 及 PAS 负极 ($2.2 \times 3.2\text{cm}^2$),用厚度 25 μm 的聚丙烯隔离层组成如图 1 所示的由正极、隔离层、负极层合的(正极九片)两个电池。外侧的两片负极使用了通过揭下在两面形成的上述负极的一侧而得到的厚度 130 μm 的材料,作为锂金属,使用了在厚度 80 μm 的不锈钢网上压粘锂金属箔(289 μm , $2.2 \times 3.2\text{cm}^2$)的材料,以与负极对置的方式进行了配置。负极(单面二片,两面八片)与压粘了锂的不锈钢网分别焊接,使之接触。锂的对置面积(7.04cm^2)为负极面积 [$7.04\text{cm}^2 \times 18$ (两面八片,一面二片) = 126.72cm^2] 的 5.6%。锂金属对负极 PAS 来说,相当于 250mAh/g。电极、隔离层、锂金属的总厚度与实施例 1 大致相同。电解液也与实施例 1 相同。对电池内的负极 PAS 的锂总量为 1500 mAh/g。经过两日在室温下放置之后,分解了一个,锂金属完全没有了。

对上述电池,以 150mA 的恒电流充电使电池电压达到 4.2V,此后,进行 12 小时外加 4.2V 恒电压的恒电流-恒电压充电,进而,以 70mA 的恒电流放电使电池电压达到 2.0V。这样反复地进行 4.2V—2.0V 的循环,在第三次放电并评价电池容量时,为 650mAh,而在第四次循环,进行 350mAh 恒电流放电并评价电池容量时,为 620mAh。

实施例 3

用与实施例 2 相同的正极、PAS 负极及隔离层,组成如图 2 所示的由正极、隔离层、负极层合的(正极九片)两个电池。外侧的两片负极使用了通过揭下两面形成的上述负极的一侧而得到的厚度 130 μm 的材料。作为锂金属,使用了在厚度 80 μm 的不锈钢网上压粘锂金属箔(100 μm , $2.2 \times 3.2\text{cm}^2$)的材料,以与负极对置的方式在电极层合单元的上下进行了两片

配置。负极（一面二片，两面八片）与压粘了锂的不锈钢网分别焊接，使之接触。锂的对置面积 $[7.04\text{cm}^2 \times 2 \text{ (两面二片)} = 14.08\text{cm}^2]$ 为负极面积 $[7.04\text{cm}^2 \times 18 \text{ (两面八片，一面二片)} = 126.72\text{cm}^2]$ 的 11.1%。锂金属对负极 PAS 来说，相当于 250mAh/g 。电极、隔离层、锂金属的总厚度与实施例 1 大致相同。电解液也与实施例 1 相同。对电池内的负极 PAS 的锂总量为 1500mAh/g 。经过两日在室温下放置之后，分解了一个，锂金属完全没有了。

对上述电池，以 150mA 的恒电流充电使电池电压达到 4.2V ，此后，进行 12 小时外加 4.2V 恒电压的恒电流-恒电压充电，进而，以 70mA 的恒电流放电使电池电压达到 2.0V 。这样反复地进行 $4.2\text{V}-2.0\text{V}$ 的循环，在第三次放电并评价电池容量时，为 650mAh ，而在第四次循环，进行 350mAh 恒电流放电并评价电池容量时，为 620mAh 。

实施例 4

在厚度 $120\mu\text{m}$ （气孔率 85%）的铝多孔金属板（Sank 株式会社制、 $\text{LW:}2\text{mm}$ ， $\text{SW:}1\text{mm}$ ）的一面使实施例 1 所得的糊状物成型，得到了 $400\mu\text{m}$ 的正极。

用与实施例 1 相同的正极、PAS 负极及隔离层，组成如图 4 所示的由正极、隔离层、负极层合的（负极四片）两个电池。外侧的两片正极作成了在厚度 $120\mu\text{m}$ 的铝多孔金属板的一面上用如上所述的糊状物成型而得到的厚度 $400\mu\text{m}$ 的正极。作为锂金属，使用了在厚度 $80\mu\text{m}$ 的不锈钢网上压粘锂金属箔（ $280\mu\text{m}$ ， $2.0 \times 3.0\text{cm}^2$ ）的材料，以与正极对置的方式进行配置。正极（一面二片，两面三片）与压粘了锂的不锈钢网分别焊接，使之接触。锂的对置面积（ 6cm^2 ）为正极面积 $[6\text{cm}^2 \times 8 \text{ (两面三片，一面二片)} = 48\text{cm}^2]$ 的 12.5%。锂金属对负极 PAS 来说，相当于 250mAh/g 。电解液与上述各实施例相同。对电池内的负极 PAS 的锂总量为 1500mAh/g 。在注入电解液之后，直接以 150mA 的恒电流进行 4 小时充电之后，经过两日在室温下放置之后，分解了一个，锂金属完全没有了。

在使用 70mA 的恒电流将上述电池放电使电池电压达到 2.0V 之后，用 150mA 的恒电流充电使电池电压达到 4.2V ，此后，进行了 12 小时外加 4.2V 恒电压的恒电流-恒电压充电，进而，以 70mA 的恒电流放电使电池电压

达到 2.0V。这样反复地进行 4.2V-2.0V 的循环，在第三次放电并评价电池容量时，为 720mAh，而在第四次循环，进行 350mAh 恒电流放电并评价电池容量时，为 300mAh。

实施例 5

用与实施例 2 相同的正极、PAS 负极及隔离层，组成如图 4 所示的由正极、隔离层、负极层合的（负极九片）两个电池。外侧的两片正极与实施例 4 相同，在厚度 120 μ m 的铝多孔金属板的一面上将糊状物成型，制成 150 μ m 的正极。作为锂金属，使用了在厚度 80 μ m 的不锈钢上压粘锂金属箔（230 μ m，2.0 \times 3.0cm²）的材料，以与正极对置的方式进行了配置。正极（一面二片，两面八片）与压粘了锂的不锈钢网分别焊接，使之接触。锂的对置面积（6cm²）为正极面积 [6cm² \times 18（两面八片，一面二片）=108cm²] 的 5.6%。锂金属对负极 PAS 来说，相当于 250mAh/g。电极、隔离层、锂金属的总厚度与实施例 4 大致相同。电解液与上述各实施例相同。对电池内的负极 PAS 的锂总量为 1500 mAh/g。注入电解液之后，直接以 150mA 的恒电流进行 4 小时充电之后，经过两日在室温下放置之后，分解了一个，锂金属完全没有了。

对上述电池用 70mA 的恒电流放电使电池电压达到 2.0V 之后，用 150mA 的恒电流充电使电池电压达到 4.2V，此后，进行了 12 小时外加 4.2V 恒电压的恒电流-恒电压充电，进而，以 70mA 的恒电流放电使电池电压达到 2.0V。这样反复地进行 4.2V-2.0V 的循环，在第三次放电，评价电池容量时，为 650mAh，而在第四次循环，进行 350mAh 恒电流放电并评价电池容量时，为 620mAh。

实施例 6

用与实施例 2 相同的正极、PAS 负极及隔离层，组成如图 5 所示的由正极、隔离层、负极层合的（负极六片）两个电池。外侧的两片正极制成如实施例 5 相同正极。作为锂金属，使用了在厚度 80 μ m 的不锈钢上压粘锂金属箔（120 μ m，2.0 \times 3.0cm²）的材料，以与正极对置的方式在电极层合单元的上下进行了两片配置。正极（一面二片，两面八片）与压粘了锂的不锈钢网分别焊接并使之接触。锂的对置面积 [6cm² \times 2（两面二片）=12cm²] 为正极面积 [6cm² \times 18（两面八片，一面二片）=108cm²] 的 11.1%。锂金

属对负极 PAS 来说, 相当于 250mAh/g 。电极、隔离层、锂金属的总厚度与实施例 4 大致相同。电解液与上述各实施例相同。对电池内负极的锂总量为 1500mAh/g 。注入电解液之后, 直接以 150mA 的恒电流进行 4 小时充电之后, 经过两日在室温下放置之后, 分解了一个, 锂金属完全没有了。

对上述电池用 70mA 的恒电流放电使电池电压达到 2.0V 之后, 用 150mA 的恒电流充电使电池电压达到 4.2V , 此后, 进行了 12 小时外加 4.2V 恒电压的恒电流-恒电压充电, 然后, 以 70mA 的恒电流放电使电池电压达到 2.0V 。这样反复地进行 $4.2\text{V}-2.0\text{V}$ 的循环, 在第三次放电, 评价电池容量时, 为 650mAh , 而在第四次循环, 进行 350mAh 恒电流放电并评价电池容量时, 为 620mAh 。

对比例 1

除了将厚度 $30\mu\text{m}$ 的铝箔用于正极集电体而将厚度 $18\mu\text{m}$ 的铜箔用于负极集电体之外, 与实施例 1 及实施例 4 相同, 组成了两类电池。经过二十日在室温下放置并将其分解之后, 两者几乎均留有锂金属。

对比例 2

除了将厚度 $30\mu\text{m}$ 的铝箔用于正极集电体之外, 与实施例 1 及实施例 2 相同而组成了两类电池。经过二十日在室温下放置后进行分解时, 两者几乎均留有锂金属。

对比例 3

除了将厚度 $18\mu\text{m}$ 的铝箔用于负极集电体之外, 与实施例 1 及实施例 4 相同而组成了电池。经过二十日在室温下将其放置后进行分解时, 两者几乎均留有锂金属。

对比例 4

与实施例 1 相同, 得到了厚度 $290\mu\text{m}$ 的 PAS 负极与厚度 $438\mu\text{m}$ 的正极。用这种正极 ($2.0 \times 3.0\text{cm}^2$) 和 PAS 负极 ($2.2 \times 3.2\text{cm}^2$) 以及厚度 $25\mu\text{m}$ 的聚丙烯隔离层, 组成了由正极、隔离层、负极层合的 (正极七片) 两个电池。外侧的两片负极使用了通过揭下两面上形成的上述负极的一侧而得到的厚度 $175\mu\text{m}$ 的材料。作为锂金属, 在负极板上贴了锂金属箔 ($33\mu\text{m}$ 、 $2.3 \times 3.2\text{cm}^2$, 至于外侧的两片, $1.6 \times 2.2\text{cm}^2$)。锂的对置面积 ($7.04\text{cm}^2 \times 6 + 3.52\text{cm}^2 \times 2 = 49.28\text{cm}^2$) 为负极面积 ($7.04\text{cm}^2 \times 14$ (两面六片, 一

面二片) = 98.65cm^2) 的 50.0%。锂金属对负极 PAS 来说, 相当于 250mAh/g 。电极、隔离层、锂金属的总厚度与实施例 1 大致相同。电解液也与实施例 1 相同。对电池内的负极 PAS 的锂总量为 1500mAh/g 。经过两日在室温下放置之后, 将其一个分解, 锂金属完全没有了。

对上述电池用 150mA 的恒电流充电使电池电压达到 4.2V , 此后, 进行了 12 小时外加 4.2V 恒电压的恒电流-恒电压充电, 进而, 用 70mA 的恒电流放电使电池电压达到 2.0V , 这样反复地进行 $4.2\text{V}-2.0\text{V}$ 的循环, 在第三次放电, 评价电池容量时, 为 680mAh 。而第四次循环进行 350mAh 恒电流放电, 评价电池容量时, 为 400mAh 。

对比例 5

用与实施例 1 相同的方法, 得到了厚度 $250\mu\text{m}$ 的 PAS 负极与厚度 $380\mu\text{m}$ 的正极。用这种正极 ($2.0 \times 3.0\text{cm}^2$) 和 PAS 负极 ($2.2 \times 3.2\text{cm}^2$) 以及厚度 $25\mu\text{m}$ 的聚丙烯隔离层组成了由正极、隔离层、负极层合的 (负极七片) 两个电池。外侧的两片正极制成了与实施例 4 相同, 通过在厚度 $120\mu\text{m}$ 的铝多孔金属板的一面使糊状物成型而得到的厚度 $190\mu\text{m}$ 的材料。作为锂金属, 在正极板上贴了锂金属箔 ($33\mu\text{m}$ 、 $2.0 \times 3.0\text{cm}^2$, 至于外侧的两片, $1.5 \times 2.0\text{cm}^2$)。锂的对置面积 ($6\text{cm}^2 \times 6 + 3\text{cm}^2 \times 2 = 42\text{cm}^2$) 为正极面积 ($6\text{cm}^2 \times 14$ (两面六片, 一面二片) = 84cm^2) 的 50.0%。锂金属对负极 PAS 来说, 相当于 250mAh/g 。电极、隔离层、锂金属的总厚度与实施例 4 大致相同。电解液与上述实施例相同。对于电池内的负极 PAS 的锂总量为 1500mAh/g 。注入电解液后, 直接地以 150mA 的恒电流进行 4 小时充电之后, 经过两日在室温下放置之后, 分解了一个, 锂金属完全没有了。

对上述电池以 70mA 的恒电流放电使电池电压达到 2.0V 之后, 以 $150\mu\text{A}$ 的恒电流充电使电流电压达到 4.2V , 此后, 进行了 12 小时外加 4.2V 恒电压的恒电流-恒电压充电, 然后, 用 70mA 的恒电流放电使电池电压达到 2.0V , 这样反复地进行 $4.2\text{V}-2.0\text{V}$ 的循环, 在第三次放电, 评价电池容量时, 为 550mAh 。而在第四次循环进行 350mAh 恒电流放电, 评价电池容量时, 为 320mAh 。

在上述对比例 4 及对比例 5 中, 为了改进充放电性能, 也可考虑将锂作薄。但是, 实际上在每一片负极上贴能批量生产的锂厚度下限约 $30\mu\text{m}$

的铝箔是非常而繁琐复杂的，是一种无法面向工业生产的方法。即是说，为了改进充放电性能而进一步降低电极厚度，则需要更薄的锂箔，因此批量生产变得更加困难了，无法面向实用。

由上述各实施例中可看出，本发明提供了在具有来自负极的电池系，即预先在负极上附载锂的电池系中，或者在正极端本来具有锂，预先在正极上附载锂的电池系中考虑到充放电性能等之后设计自由度极大的负极锂附载方法或正极锂附载方法。

实施例 7

用与实施例 1 相同的方法得到了厚度 $180\mu\text{m}$ 的 PAS 负极与厚度 $290\mu\text{m}$ 的正极。用这种正极（宽 $5.4 \times$ 长度 37.0cm^2 ）和 PAS 负极（宽 $5.6 \times$ 长度 39.0cm^2 ）及厚度 $25\mu\text{m}$ 的聚丙烯隔离层组成了两个圆筒电池。即是说，为了压粘锂金属箔，在负极一侧设置了未形成负极活性物质的集电极部分 4.8cm （负极全部长度为 $39.0\text{cm}+4.8\text{cm}$ ）。利用将锂金属箔（ $160\mu\text{m}$ ， $5.6 \times 4.8\text{cm}^2$ ）压粘在负极集电极上的材料，如图 7 所示，制成了负极、正极对置配置而卷绕的圆筒电池（18650 型）。锂的面积（ 26.88cm^2 ）为负极面积（ 436.8cm^2 ）的 6.2%。锂金属对负极 PAS 来说，相当于 250mAh/g 。电解液与上述各实施例相同。对于电池内负极 PAS 的锂总量为 150mAh/g 。经过两日在室温下放置之后，分解一个，锂金属完全没有了。

对上述电池以 500mA 的恒电流充电使电池电压达到 4.2V ，此后进行了 12 小时外加 4.2V 恒电压的恒电流-恒电压充电，进而以 200mA 的恒电流放电使电池电压达到 2.0V 。这样反复地进行 $4.2\text{V}-2.0\text{V}$ 的循环，在第三次充电，评价电池容量时，为 2000mAh ，而在四次循环以 1000mA 的恒电流进行同样的充电，评价电池容量时，为 1900mAh 。计算能量密度时，是大的，为 390Wh/l 。

实施例 8

用与实施例 7 相同的正极、PAS 负极及隔离层，组成了两个圆筒电池。作为正极集电极，使用了厚度 $240\mu\text{m}$ （气孔率 86%）的不锈钢（SUS316）多孔金属板（Sank 株式会社制，LW: 2mm ，SW: 1mm ）。即是说，为了压粘锂金属箔，在正极的一侧设置了不形成活性物质的集电极 5.2cm （正极全部长度 $37.0\text{cm}+5.2\text{cm}$ ）。利用将锂金属箔（ $150\mu\text{m}$ ， $5.4 \times 5.2\text{cm}^2$ ）压粘在正

极集电极上的材料，如图 8 所示，制成了负极、正极对置配置而卷绕的圆筒电池（18650 型）。锂的面积（ 28.08cm^2 ）为正极面积（ 399.6cm^2 ）的 7.0%。锂金属对负极 PAS 来说，相当于 250mAh/g 。电解液与上述各实施例相同。对电池内的负极 PAS 的锂总量为 1500mAh/g 。经过两日在室温下放置后，分解一个，锂金属完全没有了。

对上述电池以 200mA 的恒电流放电使电池电压达到 2.0V 后，以 500mA 的恒电流充电使电池电压达到 4.2V 。此后进行了 12 小时外加 4.2V 恒电压的恒电流-恒电压充电，进而，以 200mA 的恒电流放电使电池电压达到 2.0V 。这样反复地进行 $4.2\text{V}-2.0$ 的循环，在第三次放电，评价电池容量时，为 1980mAh ，而第四次循环以 1000mA 的恒电流进行同样的充电，评价电池容量时，为 1850mAh 。计算能量密度时，是大的，为 385Wh/l 。

对比例 6

用与实施例 7 相同的方法，得到了厚度 $180\mu\text{m}$ 的 PAS 负极与厚度 $290\mu\text{m}$ 的正极。用这种正极（宽 $5.4\times$ 长度 37.5cm^2 ）和 PAS 负极（宽 $5.6\times$ 长度 39.5cm^2 ）及厚度 $25\mu\text{m}$ 的聚丙烯隔离层，组成了两个圆筒电池。锂没有配置在电池内。电解液与上述各实施例相同。对于电池内负极 PAS 的锂总量为 1250mAh/g 。

对上述电池以 500mA 的恒电流充电使电池电压达到 4.2V ，此后，进行了 12 小时外加 4.2V 恒电压的恒电流-恒电压充电，进而，以 200mA 的恒电流放电使电池电压达到 2.0V 。这样反复地进行 $4.2\text{V}-2.0\text{V}$ 的循环，在第三次放电，评价电池容量时，为 1500mAh ，而在第四次循环以 1000mA 恒电流进行同样的充电，评价电池容量时，为 1450mAh 。计算能量密度时，是大的，为 290Wh/l 。

这样，在来自负极的锂量为 0mAh/g 时，或者在正本来具有锂而预先未经电化学附载锂时，均未得到充分的容量。

实施例 9

用与实施例 1 相同的方法得到了 $200\mu\text{m}$ 的 PAS 负极。还有，通过将 V_2O_5 （II 型正极）100 重量份和乙炔炭黑 10 重量份与在 N-甲基吡咯烷酮 80 重量份中溶解了聚偏氟乙烯粉末 3.5 重量份的溶液进行充分地混合，得到了糊状物。在厚度 $240\mu\text{m}$ （气孔率 88%）的铝多孔金属板（Sank 株式会

社制, LW: 2mm, SW: 1mm) 两面上将这种糊状物成型, 得到 $750\mu\text{m}$ 的正极。还有, 在厚度 $120\mu\text{m}$ (气孔率 85%) 的铝多孔金属板 (Sank 株式会社, LW: 2mm, SW: 1mm) 的一面上将糊状物成型, 得到 $300\mu\text{m}$ 的正极。

用这种正极 ($2.0 \times 3.0\text{cm}^2$) 和 PAS 负极 ($2.2 \times 3.2\text{cm}^2$) 及厚度 $25\mu\text{m}$ 的聚丙烯隔离层, 组成了如图 4 所示的由正极、隔离层和负极层合的 (负极九片) 两个电池。外侧的两片正极制成了在上述厚度 $120\mu\text{m}$ 的铝多孔金属板的一面上将糊状物成型而得到的 $300\mu\text{m}$ 的正极。作为锂金属, 使用在厚度 $80\mu\text{m}$ 的不锈钢网上压粘锂金属箔 ($850\mu\text{m}$, $2.0 \times 3.0\text{cm}^2$) 的材料, 与正极对置地配置。正极 (一面二片, 两面八片) 与锂的不锈钢网分别焊接并使其接触。锂的对置面积 (6cm^2) 为正极面积 [$6\text{cm}^2 \times 18$ (两面八片、一面二片) = 108cm^2] 的 5.6%。锂金属对负极 PAS 来说, 相当于 1000mAh/g 。电解液与上述各实施例相同。对于电池内的负极 PAS 的锂总量为 1500mAh/g 。经过七日在室温下放置之后, 分解了一个, 锂金属几乎完全没有了。对于上述电池以 150mA 的恒电流充电使电池电压达到 3.3V , 进行了 12 小时外加 3.3V 的恒电压的恒电流-恒电压充电, 进而, 以 70mA 的恒电流放电使电池电压达到 1.0V 。这样反复地进行 $3.3\text{V}-1.0\text{V}$ 的循环, 在第三次放电, 评价电池容量时, 为 6000mAh 。

如上所述, 本发明的有机电解质电池容易制造, 具有高容量及高电压, 充放电性能优良, 并安全性高, 且极为有用。

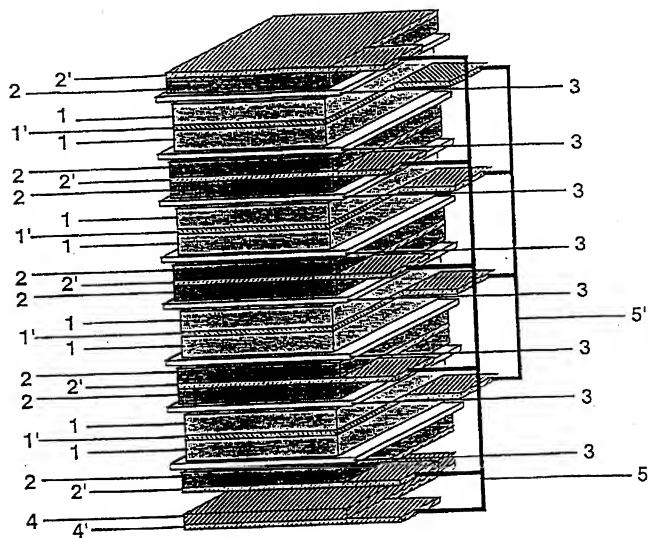


图 1

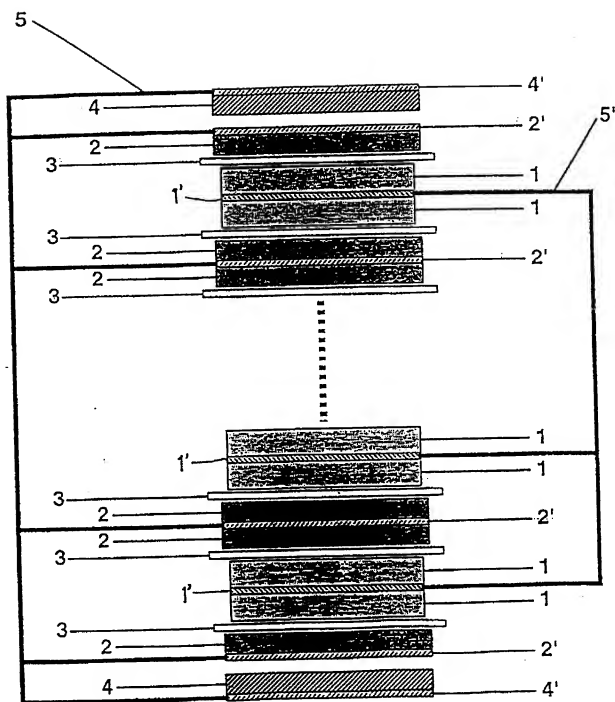


图 2

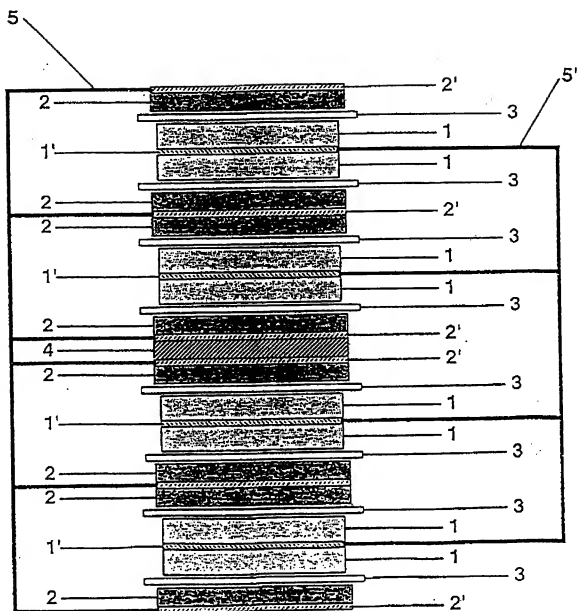


图 3

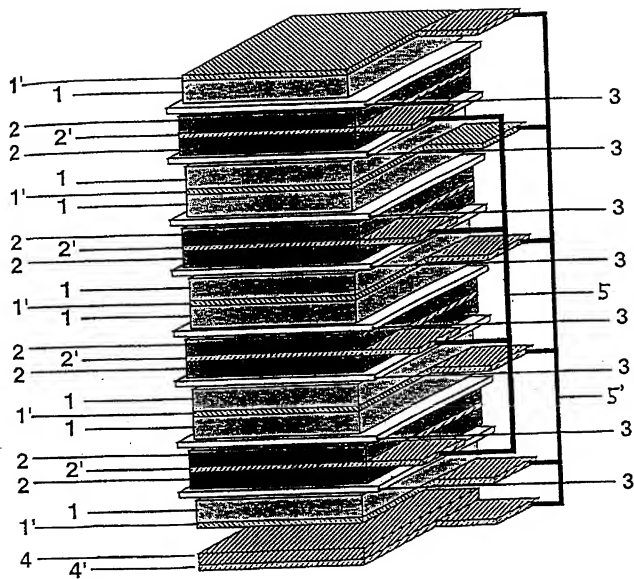


图 4

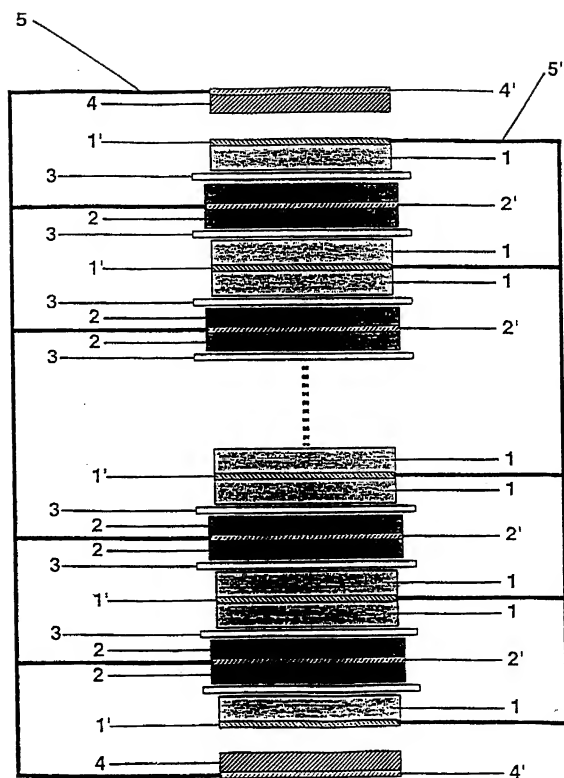


图 5

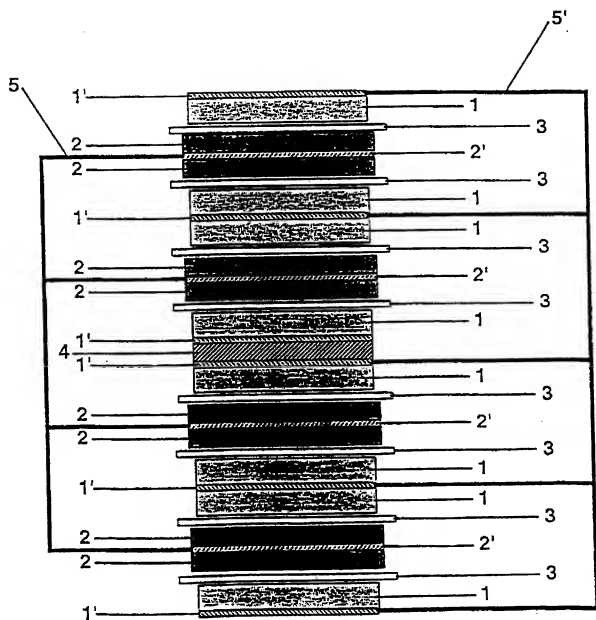


图 6

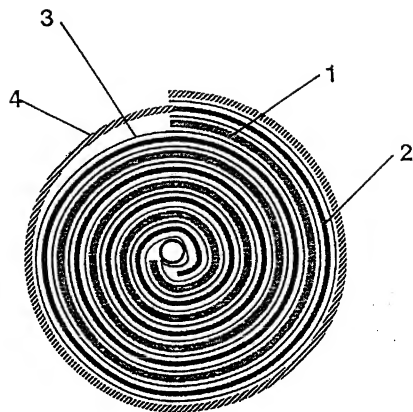


图 7

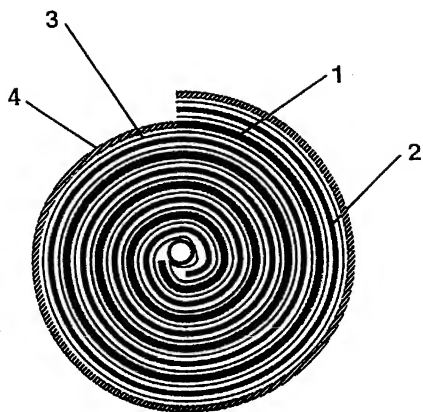


图 8

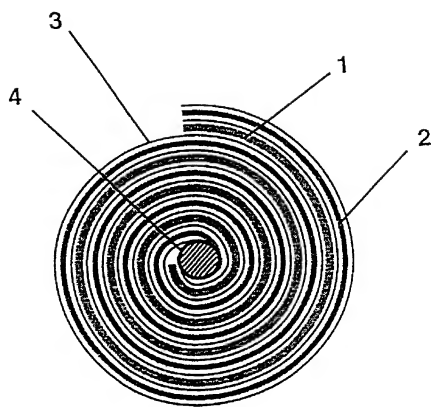


图 9